

PCT/JP00/06620

日本国特許庁 12.09.00
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JPO/6220

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

10/088265

REC'D 27 OCT 2000

出願番号
Application Number:

1999年 9月 17 日

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

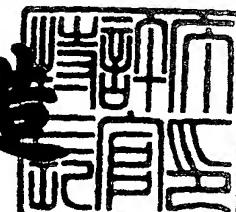
4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕三



出証番号 出証特2000-3083230

【書類名】 特許願

【整理番号】 3909040

【提出日】 平成11年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 井坂 尚志

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100074217

【弁理士】

【氏名又は名称】 江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】 100080241

【弁理士】

【氏名又は名称】 安田 修

【選任した代理人】

【識別番号】 100103311

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田嶌 平吾

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

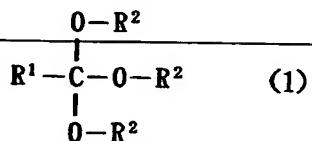
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルトエステル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式(1)

【化1】



式中、 R^1 は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の R^2 は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示されるオルトエステル、

(B) α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

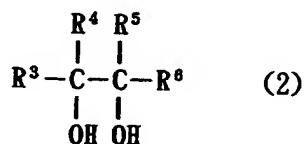
(C) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(B)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステル。

【請求項2】 オルトエステル(A)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポリオルトエステル。

【請求項3】 グリコール化合物(B)が、下記式(2)

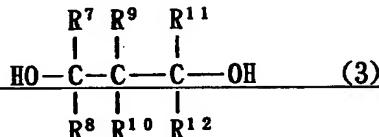
【化2】



式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表される基の炭素原子数の合計は0～

24の範囲内にあり、またR⁴及びR⁵はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成してもよい、
で示されるα-グリコール及び下記式(3)

【化3】



式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、またR⁷及びR⁹、又はR⁷、R⁹及びR¹¹は、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成してもよい、
で示されるβ-グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリオルトエステル。

【請求項4】 グリコール化合物(B)が、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール及び2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～3のいずれか一項に記載のポリオルトエステル。

【請求項5】 水酸基含有化合物(C)が、分子量が90～100,000の範囲内にあり、かつ水酸基価が20～1,850の範囲内にあるものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のポリオルトエステル。

【請求項6】 水酸基含有化合物(C)中の水酸基が、オルトエステル(A)とグリコール化合物(B)で構成される5員環又は6員環のオルトエステルに

よってブロックされてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のポリオルトエステル。

【請求項7】 請求項1記載のオルトエステル(A)とグリコール化合物(B)と水酸基含有化合物(C)を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法。

【請求項8】 水酸基含有化合物(C)中の水酸基1当量に対して、オルトエステル(A)を0.05～5モルの範囲内、及びグリコール化合物(B)を0.05～5モルの範囲内の割合で反応させることを特徴とする請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルトエステル及びその製造方法に関し、さらに詳細には、低粘度で分子量制御が容易であり、かつ分子設計の自由度の高い新規なポリオルトエステル及びその製造方法に関する。

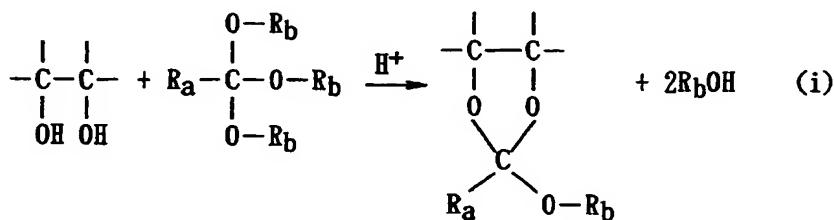
【0002】

【従来の技術及びその課題】

従来、オルトエステルは脱水剤、各種化合物の合成原料などとして使用されている。また、オルトエステルは水酸基の保護基としても知られており、酸触媒の存在下かつ室温のような温和な条件下で、例えば下記式(i)で示すように反応して水酸基を保護する。

【0003】

【化4】

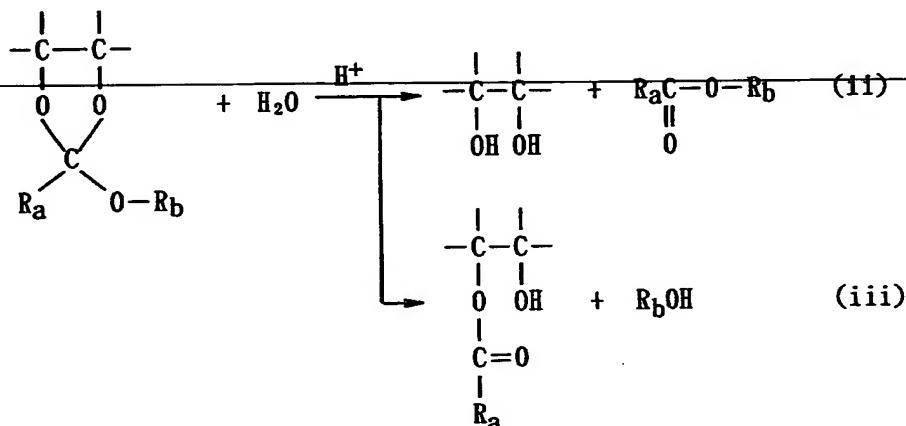


【0004】

保護された水酸基は塩基性条件下では安定であるが、酸性条件下では下記式(iii)又は(iii)に示すように加水分解により保護基が容易に脱離する。

【0005】

【化5】

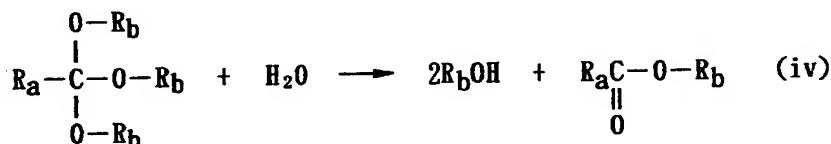


【0006】

また、オルトエステルは一般に容易に加水分解し、2分子のアルコールと1分子のエステルを生成する。

【0007】

【化6】



【0008】

オルトエステルのこのような特性を工業的に利用したポリオルトエステルに関する技術がいくつか提案されている。例えば、特公昭63-20325号公報にはフォトレジスト用としてのポリオルトエステル、特表平5-502465号公報にはドラッグデリバリー用としてのポリオルトエステルが記載されている。

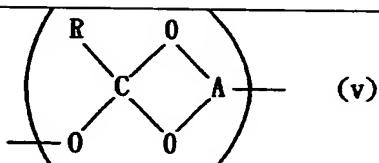
【0009】

これら公報記載のポリオルトエステルは、トリオールとオルトエステルとを縮合させてなる、特定の繰り返し単位、例えば、下記式(v)で示される繰り返し単位を有する化合物であるが、しかし、この化合物の製造に際しては、水酸基含

有化合物として特定のトリオールしか使用することができず、トリオールとオルトエステルとの配合比によって分子量を変える程度の自由度しかなく、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0010】

【化7】



【0011】

また、特開昭57-42724号公報には、スピロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは体積収縮が少ない架橋性高分子であることが示されているが、原料としてカプロラクトンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低い。さらに、特開昭60-233114号公報には、ビシクロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは弾性率と韌性とのバランスに優れる架橋性高分子であることが示されているが、原料としてトリメチロールプロパン又はトリメチロールエタンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0012】

オルトエステルのアルコキシ基は、前記したように、酸性触媒の存在下で水酸基とアルコール交換反応することが知られており、2個の水酸基が近接している水酸基含有化合物を用いると5員環、6員環又はビシクロ環を形成せしめることができる。この性質を利用して、オルトエステルは主に生化学の分野で近接した水酸基の保護基として用いられている。

【0013】

オルトエステルのアルコキシ基は、3個ともアルコール交換反応させることができあり、多価アルコールと組合せることによりポリオルトエステルとすることができる。この際、単にオルトエステルと多価アルコールとの交換反応（脱アルコールによる縮合反応）を行うと、3次元化によりゲル化する。

【0014】

本発明の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを提供することである。

【0015】

本発明のもう1つの目的は、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを簡単に製造することができる工業的に有用な方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

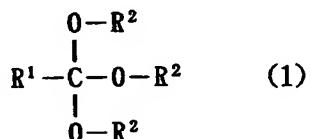
本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、今回、特定のグリコール化合物、オルトエステル及び多価の水酸基含有化合物を反応させてポリオルトエステルとすることにより上記課題を解決することができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0017】

すなわち、本発明は、(A) 下記式(1)

【0018】

【化8】



【0019】

式中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の R^2 は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示されるオルトエステル、

(B) α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

(C) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(B)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステルを提供するものである。

【0020】

また、本発明は、上記オルトエステル（A）と上記グリコール化合物（B）と上記水酸基含有化合物（C）を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法を提供するものである。

【0021】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオルトエステルは、以下において詳細に説明するオルトエステル（A）とグリコール化合物（B）と水酸基含有化合物（C）の反応生成物である。

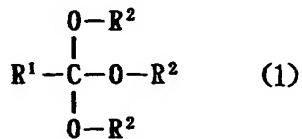
【0023】

オルトエステル（A）：

（A）成分であるオルトエステルは、下記式（1）

【0024】

【化9】



【0025】

式中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の R^2 は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示される化合物である。

【0026】

上記式（1）において、 R^1 又は R^2 によって表されうる炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル基などを挙げることがで

きる。

【0027】

オルトエステル(A)の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル、オルト酪酸エチルなどを挙げることができ、なかでもオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0028】

グリコール化合物(B)：

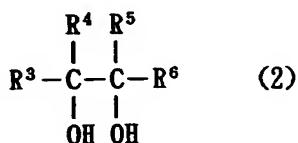
(B) 成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有する α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

【0029】

α -グリコールとしては、なかでも、下記式(2)

【0030】

【化10】



【0031】

式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表される基の炭素原子数の合計は0～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、また R^4 及び R^5 はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成していてもよい、で示される化合物を好適に使用することができる。

【0032】

上記式(2)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 によって表されうる炭素原子数1～24のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基を挙げることができる。

【0033】

上記式(2)において R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 によって表されうる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えばベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

【0034】

上記式(2)において R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 によって表されうるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基などを挙げることができる。

【0035】

上記式(2)における R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0036】

上記式(2)において、 R^4 と R^5 が、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げることができる。

【0037】

かくして、 α -グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物；グリセリンモノア

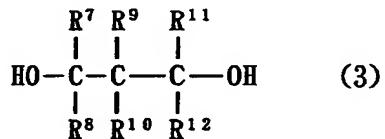
セテート(α体)、グリセリンモノステアレート(α体)などの脂肪酸モノグリセリド(α体);3-エトキシプロパン-1,2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1,2-ジオールなどを挙げることができる。これらのうち、なかでも、エチレンギリコール、1,2-プロピレンギリコール、1,2-ヘキサンジオールが好適である。

【0038】

他方、β-グリコールとしては、なかでも、下記式(3)

【0039】

【化11】



【0040】

式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数7~24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される基の炭素原子数の合計は0~24の範囲内にあり、またR⁷及びR⁹、又はR⁷、R⁹及びR¹¹はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成していくてもよい。

で示される化合物を好適に使用することができる。

【0041】

上記式(3)においてR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹又はR¹²によって表される炭素原子数1~24のアルキル基としては、前記式(2)においてR³、R⁴、R⁵又はR⁶によって表されるアルキル基として前述したものと同様に挙げることができる。

【0042】

上記式(3)においてR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹又はR¹²によって表される炭素原子数7~24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基

が好ましく、具体的には例えば、ベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

【0043】

上記式(3)において R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} によって表されうるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基などを挙げることができる。

【0044】

上記式(3)において、 R^7 及び R^9 、又は R^7 、 R^9 及び R^{11} が、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げができる。

【0045】

上記式(3)における R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0046】

かくして、 β -グリコールの代表例としては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1,3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1,3-ジオール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1,3-オクタンジオール、1,3-ジヒドロキシシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート(β 体)、グリセリンモノステアレート(β 体)などの脂肪酸モノグリセリド(β 体)などを挙げができる。これらのうち、なかでも、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メ

チル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールが好適である。

【0047】

(C) 水酸基含有化合物:

(C) 成分である水酸基含有化合物は、1分子中に2個以上の水酸基を有する上記グリコール化合物(B)以外の化合物である。

【0048】

水酸基含有化合物(C)としては、 α -グリコール及び β -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物を挙げることができる。

【0049】

α -グリコール及び β -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネット〔このものはヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステルに相当する〕、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-2, 2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエステル、ポリカーボネットジオール、ジエポオキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。

【0050】

また、上記3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトル、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グルコン酸、3個以上の水酸基を含有するポリマー(3個以上の水酸基を含有するポリエステル、ポリエーテル、アクリルポリマー、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるポリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類等)などを挙げることができる。

【0051】

水酸基含有化合物(C)としては、水酸基価が20~1850mgKOH/g、特に40~1650mgKOH/gの範囲内にあるものが好適に使用することができる。

ポリオルトエステルの製造:

本発明のポリオルトエステルを製造するにあたり、オルトエステル(A)とグリコール化合物(B)と水酸基含有化合物(C)との配合比率は、特に限定されるものではないが、一般には、水酸基含有化合物(C)中の水酸基1当量に対して、オルトエステル(A)の量が0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル、さらに好ましくは0.1~2モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物(B)の量が0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル、さらに好ましくは0.1~2モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

【0052】

本発明のポリオルトエステルは、上記(A)、(B)及び(C)の3成分を縮合反応させることによって得ることができる、例えば、上記3成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温~250℃、好ましくは70~200℃の範囲内の温度で1~20時間程度加熱し縮合反応させることによって好適に製造することができる。

【0053】

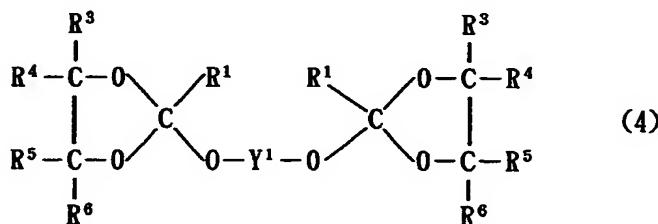
本発明において、オルトエステル（A）のアルコキシ基は、グリコール化合物（B）及び水酸基含有化合物（C）のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル（A）は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物（B）である α -グリコール又は β -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物（B）は、3官能であるオルトエステル（A）の2個の官能基（アルコキシル基）と優先的に反応して環化する。オルトエステルの残りの1個のアルコキシ基は水酸基含有化合物（C）と反応する。かくして、本発明のポリオルトエステルの製造に際しては分子間の橋架けを伴わないため、得られるポリオルトエステルの分子量や粘度の増大を抑制することができる。他方、グリコール化合物（B）を存在させずに、オルトエステル（A）と水酸基含有化合物（C）とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起り、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明は、オルトエステル（A）と水酸基含有化合物（C）に、さらにグリコール化合物（B）を加えて反応させることにより、生成物の分子量や粘度の増大を抑制し、制御可能としたものである。

【0054】

上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、前記式（1）のオルトエステルと、前記式（2）の α -グリコール及び1分子中に2個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（4）

【0055】

【化12】



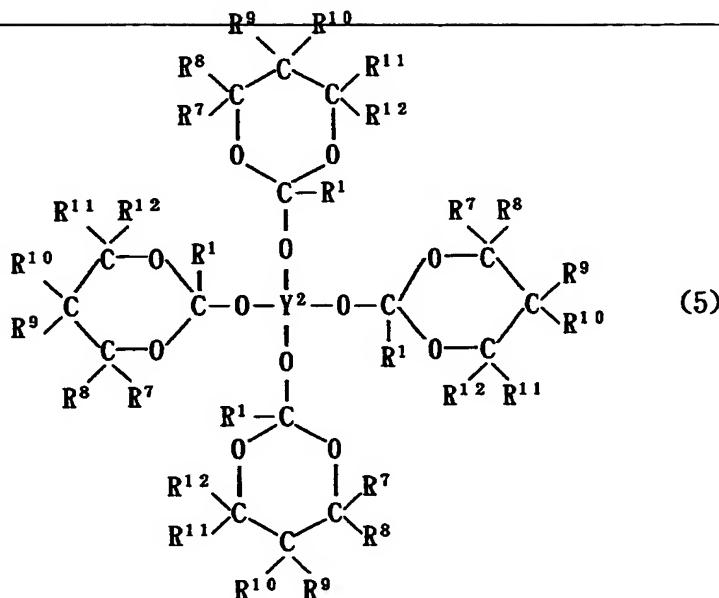
【0056】

式中、 Y^1 は1分子中に2個の水酸基を有する化合物から該2個の水酸基を除いた残基を表し、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は前記定義のとおりである

で示される構造を有することができ、また、前記式(1)のオルトエステルと、
前記式(3)のβ-グリコール及び1分子中に4個の水酸基を有する化合物を原
料として用いた場合、下記式(5)

【0057】

【化13】



【0058】

式中、Y²は1分子中に4個の水酸基を有する化合物から該4個の水酸基を
除いた残基を表し、R¹、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は前記定義の
とおりである、

で示される構造を有することができる。

【0059】

本発明により提供されるポリオルトエステルは、塗料、インキ、接着剤などの
バインダ、架橋剤、反応性希釈剤などとして使用することができる。また、加水
分解性ポリマー、生分解性ポリマー、除法性薬剤などとして使用することもでき
る。

【0060】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下にお

いて、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0061】

製造例1 ポリエステル溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、1, 6-ヘキサンジオール161部、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン351部、トリメチロールプロパン146部、アジピン酸114部、ヘキサヒドロ無水フタル酸300部及びイソフタル酸243部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め170℃から230℃へ3時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで230℃に1時間保持した。その後、キシレン50部を添加し、230℃に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに3時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン464部を添加して、不揮発分約69%、ガードナー粘度(20℃)Xのポリエステル溶液(E-1)を得た。得られた樹脂(固形分)は、樹脂酸価6.5mgKOH/g、水酸基価120mgKOH/g、数平均分子量1,800、重量平均分子量5,200であった。

【0062】

製造例2 アクリル樹脂溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135℃に保持した。この中に、スチレン600部、イソブチルメタクリレート636部、2-エチルヘキシリアルアクリレート552部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート612部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃で30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135℃に保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20℃)U⁺のアクリル樹脂溶液(A-1)を得た。得られた樹脂(固形分)は、水酸基価110mgKOH/g、数平均分子量1,900、重量平均分子量4,300であった。

【0063】

実施例1

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル424部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール640部、ペンタエリスリトール136部及び90%ギ酸水溶液4部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して365部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステルを得た。得られたポリオルトエステルは、ガードナー粘度X⁺、重量平均分子量1540であった。

【0064】

実施例2～12及び比較例1～3

実施例1において、配合する原料組成を下記表1に示すとおりとする以外は実施例1と同様に反応を行い、各ポリオルトエステルを得た。実施例6及び7においては、アルコール交換により生成するアルコールに加えて原料中に含まれる有機溶剤（キシレン）も一部留去した。実施例6で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約74%であり、実施例7で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約68%であった。

【0065】

比較例1で得られたポリオルトエステルは、固形分約100%であり、結晶化した。比較例2及び比較例3においては、反応途中でゲル化を起した。

【0066】

実施例1～5及び8～12で得られたポリオルトエステルは、いずれも無色透明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約100%であった。なお、実施例6及び比較例2においては、酸触媒を配合していないが、ポリエステル溶液（E-1）における樹脂中のカルボキシル基が触媒として働く。

【0067】

表1における（註）は、下記の意味を有する。

（注1） プラクセル305：ダイセル化学工業（株）製、ポリカプロラクトンポリオール。

【0068】

【表1】

		実施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(A) オルトギ酸メチル 成 分	424					106				424	636	424	424	212	35	
オルト酢酸エチル 成 分		480	480			120	360								40	
(B) 2-ブチル-2-イソブチル-1,3-ジブチオール 成 分	640	640				160	160			320	160	640				
ネオベンチルグリコール 成 分			416					312								
2,2,4-トリブチル-1,3-ベンゾンジオール 1, 2-ヘキサンジオール				584												
ベンタエリスリトール 成 分	136	136	136	136	136					68	136	136	136			
(C) ポリエステル溶液(E-1) 成 分					668										668	
アクリル樹脂溶液(A-1) 成 分						850									850	
プラクセル305(注1) 成 分							550									
トリメチロールプロパン 成 分								268	536							
酸 90%ギ酸水溶液 成 分	4	4	4	4			2	3	8	6	4	4	2			
触媒 ポートルエンスルホン酸 回収										1						
アルコール メタノール 成 分	365		360	366	342	91	92	267	362	523	341	360	130	16	22	
エタノール 成 分			539													
ギオルエステル (総量)の性状	X ⁺	W	M	G ⁺	A1 ⁺	Z	UV	S	O P	W	Y	T	結晶化ゲル化アル化	-	-	
ガードナー粘度 重量平均分子量	1540	1420	1060	430	410	6950	5620	1640	1250	1600	1590	1270	-	-	-	

【0069】

実施例 1 及び 11 で得られたポリオルトエステルとプラクセル（PLACCE L）303との重量平均分子量、水酸基価及び粘度を比較すると下記表2に示す
おりである。

【0070】

表2における（註）は、下記の意味を有する。

（注2） プラクセル303：ダイセル化学工業（株）製、ポリカプロラクトンポリオール。

【0071】

【表2】

表2

	重量平均 分子量	水酸基価*	粘度 (mPa·s)
製造例1のポリオルトエステル	1540	550	1350
製造例2のポリオルトエステル	1590	550	1420
プラクセル303（注2）	610	540	1800

* 水酸基価は、ポリオルトエステルについては、加水分解後の水酸基価（水酸基が再生した後の水酸基価）を表す。

【0072】

実施例2～5及び実施例8～10及び12で得られたポリオルトエステルは、いずれも実施例1で得られたポリオルトエステルより低いガードナー粘度を有していることが表1から明らかである。

【0073】

実施例6で得られたポリオルトエステルは、固形分約74%であり、このものにキシレンを加えて固形分69%にしたときのガードナー粘度はVであって、実施例6で使用する固形分69%ポリエステル溶液（E-1）の粘度Xより低粘度であった。

【0074】

また、実施例7で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約68%あり

、このものにキシレンを加えて固形分63%にしたときのガードナー粘度は○であって、実施例7で原料として使用する固形分63%ポリエステル溶液(E-1)の粘度U⁺より低粘度であった。

【0075】

【発明の効果】

本発明のポリオルトエステルは、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエスチル構造を導入したものであり、分子設計の自由度が高く、種々の分野への応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。本発明のポリオルトエステルは、ゲル化や著しい粘度上昇を伴うことなく製造することが可能であり、低粘度で分子量制御を容易に行うことができる。

【0076】

本発明のポリオルトエステルは、縮合により生成するアルコールを留去できる通常のポリエステル樹脂製造装置と同様の装置にて製造することができるので、別段特殊な装置は必要なく、容易に製造できる点からも工業的に有用なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易で新規なポリオルトエステルを提供する。

【解決手段】 (A) オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル又はオルト酢酸エチルなどのオルトエステル、(B) α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び(C) 1分子中に2個以上の水酸基を有する上記(B)以外の水酸基含有化合物を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステル、ならびに上記オルトエステル(A)と上記グリコール化合物(B)と上記水酸基含有化合物(C)とを、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第263820号
受付番号	59900905864
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 9月21日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001409
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
【氏名又は名称】	関西ペイント株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100060782
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内
【氏名又は名称】	小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】	100074217
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】	100080241
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会 館 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	安田 修

【選任した代理人】

【識別番号】	100103311
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会 館
【氏名又は名称】	小田嶌 平吾

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名 関西ペイント株式会社